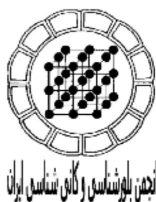
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۹۵، از صفحهٔ ۷۶۹ تا ۷۷۸



سنتز و پراش پرتو X تک بلور دورگه‌ی معدنی-آلی برپایه‌ی پرازودیمیم-دی‌پیکولینیک اسید و نانو ساختارهای سیلیکوتنگستات

عاطفه نجفی، مسعود میرزائی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله: ۹۵/۲/۵، نسخه نهایی: ۹۵/۴/۱۰)

چکیده: دورگه‌های معدنی-آلی برپایه‌ی واحدهای ساختاری پلی‌اکسومتالات کگین، سیلیکوتنگستات ($[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$)، همبافت پرازودیمیم- دی‌پیکولینات (pydc) (۲،۶-پیریدین‌دی‌کربوکسیلیک اسید) در شرایط گرمابی با فرمول (۱) $[Pr_2(pydc)_2(H_2O)_8]$ $[H_2SiW_{12}O_{40}]\bullet 4H_2O$ به دست آمد. این ترکیب به روش تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فروسرخ شناسایی و ساختار بلوری آن نیز با پراش پرتو X تک بلور تعیین شد. در شکل ۱، اتم‌های Pr از طریق پل‌های آلی با یکدیگر واحدهای حلقوی چهار هسته‌ای تشکیل داده‌اند. این واحدهای حلقوی به وسیله‌ی یک محور چرخشی C_2 تغییر جهت داده و دو نوع حلقه‌ی چهارتایی متفاوت از منظر بلورشناسی، ایجاد کرده و از اتصال این واحدهای چهارتایی با تقارن متفاوت حلقه‌های بزرگتر ۸ هسته‌ای در راستای دیگر تشکیل داده و در نهایت مولکول‌های مهمان سیلیکوتنگستات (SiW12) در بالا و پایین این حفره‌ها قرار می‌گیرند. این الگو در سه بُعد به‌طور متناوب تکرار شده و ساختارپلیمری همارای سه بُعدی متشکل از نانو ذرات کگینی را تشکیل می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: *دورگه معدنی-آلی؛ پلی‌اکسومتالات؛ چارچوب فلز-آلی؛ پراش پرتوی X*

مقدمه

در سال‌های اخیر در مواد بلوری متخلخل، ساختارهایی با عنوان کلی چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)، نظر بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱-۳]. سنتز و طراحی چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان حوزه‌ی بررسی‌های دقیق و جذاب در گرایش‌های معدنی و آلی تبدیل شد که به دلیل ساختار مشبک آن، حفره‌های منظم، قابل تنظیم بودن اندازه‌ی حفره‌ها، سطح ویژه‌ی بسیار بالا و در نهایت ویژگی منحصر به فرد آن‌ها در فرایندهای نوری، مغناطیس و غیره است [۴-۷]. انتخاب نوع لیگاند آلی در شکل گیری و ویژگی این گونه ترکیب‌ها نقش بسزایی دارد [۸]. چارچوب‌های فلز-آلی با دارا بودن حوزه‌های الکترواستاتیک در سطوح درونی، برای دربرگرفتن مولکول‌های مهمان، مناسب هستند [۹، ۱۰] و از این رو کاربرد فراوانی در جذب گاز، فرایندهای کاتالیزوری، حس‌گرها و انتقال دارو دارند [۱۱-۱۴]. با عامل‌دار کردن این حوزه‌ها یا حفره‌ها می‌توان کارایی و ویژگی این خانواده از ترکیب‌ها را افزایش داد. از طرف دیگر، ترکیب‌های کلاستری با تعداد هسته‌های بالا در دو دهه‌ی اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. در این بین پلی‌اکسومتالات‌ها (POMs) که کلاسترهای فلز-اکسیژن هستند، واحدهای ساختاری معدنی نانو با پتانسیل‌های فیزیکی و شیمیایی فراوان رده‌ی مهمی از این ترکیب‌ها به‌شمار می‌روند [۱۵]. پر شدن حفره‌های MOFها با نانو ذرات پلی‌اکسومتالاتی باعث جلوگیری از درهم تنیده شدن شبکه‌ی بلوری این پلیمرهای همارا و نیز چنانکه

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۱۳۸۸۰۵۵۵۴، نمابر: ۰۵۱۳۸۸۰۷۱۵۳، پست الکترونیکی: mirzaeesh@um.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]

پیش از این گفته شد، منجر به عامل‌دار شدن حفره‌ها و تغییر ویژگی MOF می‌شود [۱۶].

درهم شدن واحدهای ساختار معدنی با MOFها، منجر به تشکیل ساختارهای نوینی به نام دورگه‌های معدنی-آلی می-شود. این دسته از ترکیب‌ها از نظر هندسی، ساختارهای پلیمری یک بُعدی تا سه بُعدی با ریخت‌شناسی‌های متنوع ایجاد می‌کنند. دورگه‌های معدنی-آلی افزون بر تنوع در ساختار، کاربردهای جالب توجهی نسبت به مواد اولیه‌ی سازنده‌ی خود دارند. به هرحال، یکی از روش‌های قابل توجه در ساخت مواد چند عاملی، استفاده از توانایی پلی‌اکسومتالات‌ها در ترکیب با همبافت‌های فلز-لیگاند آلی است [۱۷]. پلی-اکسومتالات‌ها با دارا بودن تعداد زیاد اتمهای الکترونگاتیو اکسیژن روی سطح، توانایی بسیاری در برقراری برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و نیز ایجاد پیوندهای کووالانسی دارند. هرچند در مقایسه با پلیمرهای همارای دیگر، طراحی و سنتز پلیمرهای همارای دورگه‌ای بر پایه‌ی POMها هنوز یکی از فرایندهای دشوار برای پژوهشندگان در این حوزه است. از عوامل موثر در سنتز دورگه‌های معدنی-آلی می‌توان به تعداد هسته‌ی فلزی، نسبت بار به حجم یا چگالی بار پلی اکسومتالات و نوع لیگاند آلی اشاره کرد. افزایش هسته‌های فلزی باعث افزایش تعداد لیگاند آلی و به سبب آن تنوع در ساختار می‌شود. از طرف دیگر، با افزایش چگالی بار در POMها، اکسیژن‌های موجود روی سطح تمایل بیشتری برای اتصال به مرکز فلزی یافته و منجر به افزایش تعداد مرکزهای فلزی شده که در نهایت تنوع در ساختار را به دنبال خواهد داشت [۱۸]. بنابراین، نقش POM ممکن است از یک الگوی آنیونی ساده‌ی خنثی کننده بار تا واحدهای ستونی در ساختار و حتی گره‌های جدید در ساختار به منظور ایجاد ساختار با ابعاد بالا تغییر کند [۱۹]. نمایی ساده از ارتباط بین بُعد ساختار و بار POM را در شمای ۱ مشاهده می‌کنید. در نظر گرفتن موارد گفته شده و روند موجود در شمای ۱ برای طراحی و سنتز هیبریدهای بر پایه‌ی POM از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. افزون بر موارد ساختاری، شرایط واکنشی از قبیل دما، زمان، pH و نوع روش سنتزی مورد استفاده مانند سولووترمال و بازروانی می‌توانند روی ساختار فرآورده اثرگذار باشد.

در این پژوهش با استفاده از لیگاند آلی دی‌پیکولینیک اسید که به‌طور همزمان قابلیت اتصال خطی و کلیدی را دارد و فلز لانتانوئیدی پرازودیمیم، به دلیل توانایی ایجاد همبافت با اعداد همارای بالا، چارچوب فلز-آلی با حفره‌های منتظم مورد نظر سنتز شد. از طریق واکنش هم‌زمان در محیط، لیگاند معدنی SiW12 درون حفرات قرار گرفت تا ساختار هیبریدی معدنی-آلی طراحی شده، ایجاد شود.

تجربی

مواد و دستگاهوری

همه‌ی مواد شیمیایی در این پژوهش به‌طور تجاری خریداری و به دلیل خلوص بالا، بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. طیف فروسرخ در گستره‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰ -۴۰۰ با قرص‌های KBr به وسیله دستگاه Bomem B-154 Fourier Transform spectrophotometer ثبت شده است. تجزیه‌ی عنصری C، H، و N با ریزپردازنده‌ی Thermo Finnigan، مدلEA 1112 انجام شد. داده‌های پراش پرتوی X تک بلور **۱** به وسیله‌ی پراش سنج Bruker Smart APEX CCD جمع آوری شدند. حل ساختار با نرم‌افزار SHELXT [۲۰] انجام شد، و به دلیل وجود تعداد زیاد اتمهای سنگین در ساختار، اتم‌های هیدروژن با اطمینان تعیین نشده و در مواردی از مدل حذف شدند.

سنتز ترکیب ۱، $[Pr_2(pydc)_2(H_2O)_8][H_2SiW_{12}O_{40}]\cdot 4H_2O$: مخلوطی از ($Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (۶۹ mg ،۰٫۲ mmol، pydc (۲۵ mg ،۰٫۱۵ mmol) و (۱۴۴ mg ،۰٫۰۵ mmol) $H_5[SiW_{12}O_{40}]$ در ۱۰ mL آب مقطر به مدت نیم ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. این مخلوط به راکتور تفلون ۲۳ mL انتقال داده شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۳۰ °C قرار گرفت. پس از گذشت این زمان، واکنش با سرعت $°C\ h^{-1}$ ۵ تا دمای اتاق سرد شد. بلورهای سبز تا بی‌رنگ مکعبی شکل **۱** با بازده‌ی ۵۷٪ (برمبنای W) به‌دست آمد. تجزیه‌ی عنصری برای $C_{28}H_{52}N_4O_{76}Pr_4SiW_{12}$ (%)، مقدار محاسبه شده: کربن، ۴٫۰۸؛ هیدروژن، ۱٫۳۷؛ ازت، ۰٫۶۸. مقدار تجربی: کربن، ۳٫۹۷؛ هیدروژن، ۱٫۳۵؛ ازت، ۰٫۶۷. طیف فروسرخ (cm^{-1} ، KBr): ۳۴۷۶b، ۱۶۱۲s، ۱۵۶۸s، ۱۴۴۶m، ۱۳۸۴m، ۱۲۸۰w، ۱۰۱۵w، ۹۷۱m، ۹۱۶s، ۸۸۴ w، ۸۰۲s، ۷۶۰m.

بحث و برداشت

سنتز و شناسایی

ترکیب **۱** در شرایط گرمابی سنتز شد. نسبت مولی فلز مرکزی (پرازودیمیم)، pydc و SiW12 به ترتیب ۴:۳:۱ است. به دلیل

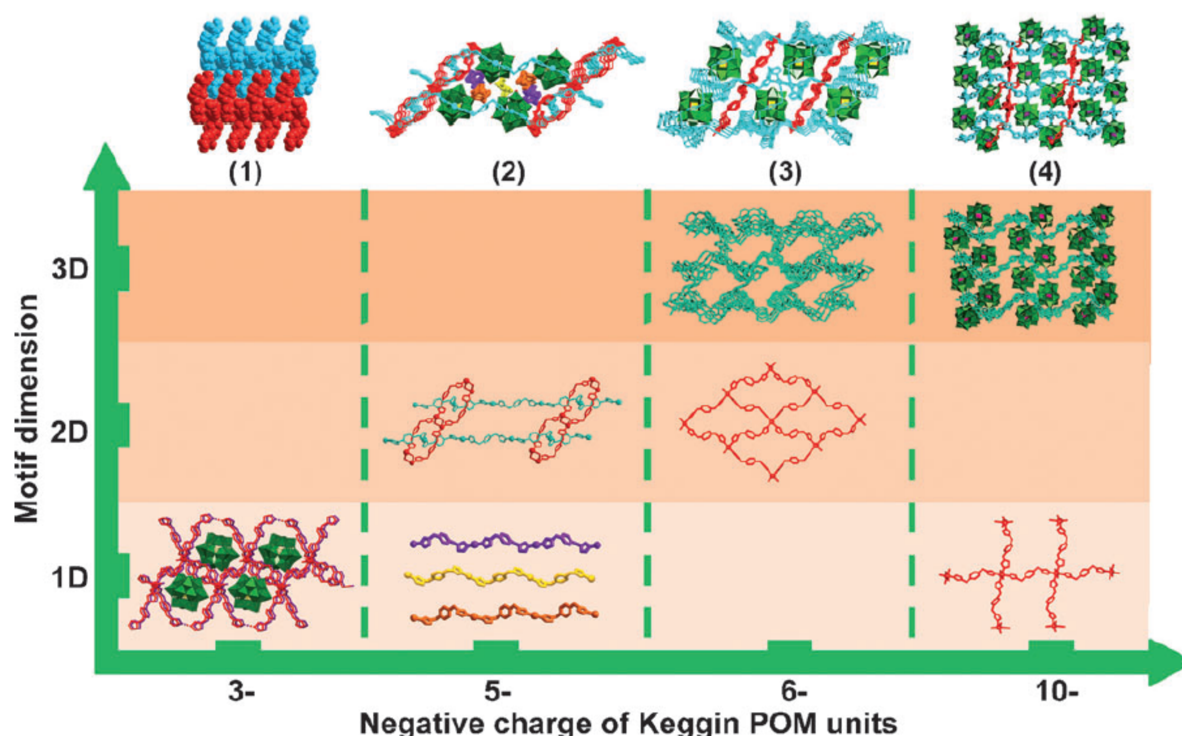
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]

pH محیط حدود ۱٫۷ بود و تغییری در شرایط اسیدی محیط واکنش داده نشد.

با وجود محیط بسیار اسیدی، واکنش پروتون‌زدایی از قطعه‌ی کربوکسیلاتی لیگاند آلی به طور کامل انجام و منجر به اتصال آن به فلز مرکزی شد. دما در این واکنش گرمابی در ۱۳۰ درجه‌ی سانتیگراد تنظیم و با شیب دمایی $5\ minh^{-1}$، فرایند سرد شدن انجام شد. دو عامل بیان شده، دما و میزان اسیدی بودن محیط واکنش، از عوامل اساسی در سنتز ترکیب‌های دورگه‌ای بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات‌ها به‌شمار می‌رود. براین مبنا، واکنش‌های موازی بسیاری در آزمایشگاه تحقیقاتی ما برای بررسی اثر دما و میزان pH محیط انجام شد. دمای بهینه برای بدست آوردن بالاترین بازده و بهترین کیفیت در بلورهای حاصل بین ۱۱۰ تا ۱۳۰ سانتیگراد بود. بررسی تغییرات اسیدی روی محیط واکنش در گستره‌ی pH ۱ - ۴ است به طوری‌که بالاتر از این میزان به احتمال به‌دلیل تشکیل هیدروکسید فلزی و محصول ناشناخته‌ی دیگر، احتمال تشکیل ترکیب مورد نظر کاهش می‌یابد. اثر دما و pH به‌واسطه‌ی واکنش‌های موازی بسیار در آزمایشگاه تحقیقاتی ما مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه‌ی آن بدست آمد [۲۱-۲۴]. ترکیب ۱ در آب و حلال‌های معمول آلی دیگر، غیرقابل حل است. تجزیه‌ی عنصری انجام شده روی ترکیب مربوط، توافق بسیار خوبی با داده‌های به‌دست آمده از بلورشناسی دارد.

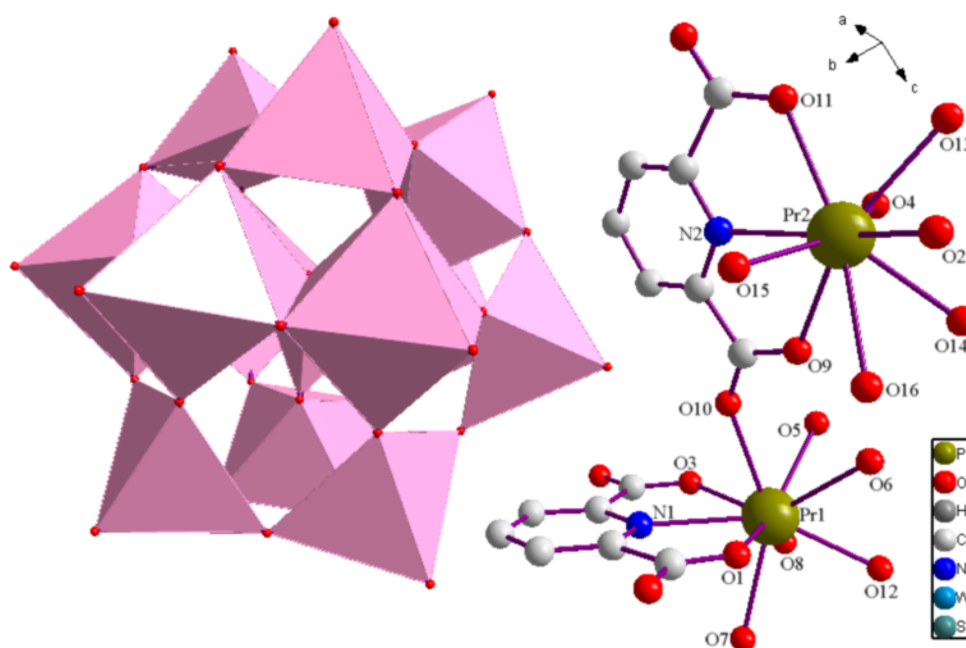
طیف فروسرخ

نتایج بدست آمده از طیف فروسرخ ترکیب **۱** به‌طور کامل با ویژگی‌های ساختاری پراش پرتوی X همخوانی دارد. وجود SiW12 با الگوی ارتعاشی شاخص در گستره‌ی زیر ۱۰۰۰ cm^{-1} مشخص می‌شود. چهار نوار جذبی $W–O_t$، Si–O، $W–O_b$ و $W–O_c$ به‌ترتیب در ۹۷۰، ۹۱۶، ۸۰۲ و ۷۶۰ cm^{-1} ظاهر می‌شوند (O_t = اتم اکسیژن انتهایی، O_b = اتم اکسیژن پل، O_c = اتم اکسیژن مرکزی). افزون براین، عدم وجود نوار جذبی در ناحیه‌ی ۱۷۲۰ cm^{-1} نشان دهنده‌ی همارا شدن گروه کربونیل به فلز مرکزی است. نوارهای جذبی موجود در گستره‌ی ۱۳۸۴-۱۴۴۶ و ۱۵۶۸-۱۶۱۲ cm^{-1} به‌ترتیب به ارتعاش کشش‌های متقارن و نامتقارن قطعه‌ی کربوکسیلاتی لیگاند آلی نسبت داده می‌شود. در نهایت نوار جذبی بسیار پهن در ناحیه‌ی ۳۴۷۶ cm^{-1} به ارتعاش O–H در مولکول‌های آب همارا یا بلوری نسبت داده می‌شود. پهنای مشاهده شده در این نوار نشان از برهم‌کنش‌های هیدروژنی بسیار فراوان در ساختار بلوری است.



شمای ۱ نمایش ارتباط بین بُعد ساختار و بار منفی واحدهای POM در ترکیب‌های دورگه‌ای.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]



شکل ۱ نمایی از ترکیب **۱**. اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند.

تفسیر ساختار بلوری ترکیب ۱

بررسی ساختاری پراش پرتو X تک‌بلور هیبرید ۱ نشان می‌دهد ساختار مورد نظر در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی *C*12/c1 متبلور می‌شود. واحد ساختاری این ترکیب متشکل از یک پلی‌اکسوآنیون SiW12، کاتیون همارای $[Pr_2(pydc)_2(H_2O)_8]^{2+}$ و چهار مولکول آب تبلور است (شکل ۱). داده‌های بلورشناسی این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است. در **۱** فلز مرکزی Pr1 با عدد همارای ۹، شامل ۴ مولکول آب (O5W، O6W، O7W، O8W)، ۲ پل اکسیژنی از دو لیگاند آلی مجاور ($O10^{i}$، $O12^{ii}$) (کدهای تقارنی: *i* = *x*-۱/۲، *y*+۱/۲، *z*-۳/۲ ، و *ii* = *x*-۱/۲، *y*-۳/۲، *z*-۱) و ۳ اتصال از لیگاند pydc که به صورت کلید عمل کرده (N1، O1، O3)، آرایش هندسی منشور مثلثی سه کلاهکی از خود نشان می‌دهد. حجم چند وجهی حول Pr1 با دو گروه اتمی (O5، O8 ، O12) و (O1، O10،N1) که صفحات سرحدی در منشور را تشکیل می‌دهند، مشخص می‌شود و صفحه‌ی حاصل از سه اتم (O3، O6 ، O7) سه کلاهک این ساختار هندسی هستند. قطعات کربوکسیلاتی در pydc با حلقه‌ی پیریدین هم صفحه هستند (انحراف بین ۰/۸ تا ۳/۹ درجه که مقداری ناچیز و قابل چشم‌پوشی است). حوزه‌ی همارای اطراف Pr2 تا حدی متفاوت بوده و با عدد همارایی ۹، ساختار هندسی نامنظم ضدمنشور-مربعی تک‌کلاهکی را نشان می‌دهد. در این ساختار چندوجهی صفحات سرحدی منشور با گروه‌های اکسیژنی (O4، O9، O11 ، O15) و (O2، O13، O14، O16) تعریف شده و اتم N2 کلاهک موجود در ساختار است (شکل ۲). طول پیوندهای مربوط در جدول ۲ آورده شده است. افزون بر این، لیگاند آلی pydc هم‌زمان به صورت پل و کلید به‌صورت یک لیگاند پنج دندانه عمل کرده است. از طرف دیگر، لیگاند معدنی SiW12 طرح ساختاری معمول یک کگین را نشان می‌دهد. ساختار آن‌را می‌توان به صورت لایه‌ای از $\{W_{12}O_{36}\}$ که گونه‌ی SiO_4 را در مرکز خود دربرگرفته، تعریف کرد. فواصل پیوندی Si–O و زوایای O–Si–O به‌ترتیب در گستره‌ی ۱/۶۲-۱/۶۳ Å و ۱۰۸/۴-۱۰۹/۷° قرار گرفته که نشان از نظم بالای ساختاری در این ترکیب است. لایه‌ی $\{W_{12}O_{36}\}$ از چهار دسته‌ی سه تایی W_3O_{13} تشکیل شده است که هر یک حاوی سه هشت وجهی WO_6 بوده که با به اشتراک گذاشتن، لبه یک ترایمر را ایجاد می‌کنند. به دلیل وجود انواع متفاوت اکسیژن، که عبارت‌اند از O_t اکسیژن انتهایی، O_b اکسیژن پل و O_c اکسیژن مرکزی، طول پیوندهای W–O متفاوتی در ساختار هتروپلی انتظار می‌رود که از ۱/۶۹۸(۸) تا ۲/۳۵۰(۹) Å متغیر است. بررسی‌های

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]

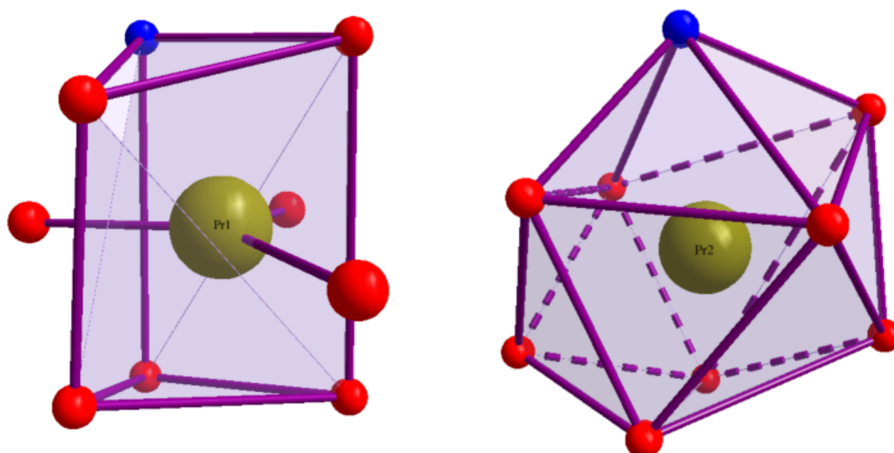
دقیق‌تر نشان می‌دهد ساختار **۱** بسیار جذاب و پیچیده است. بنابراین، جهت تفسیر واضح‌تر آنیون‌های SiW12 را حذف، و در انتها آن‌ها را در ساختار قرار داده و برهمکنش‌های مورد نظر بررسی می‌شود.

از اتصال اتم‌های Pr به یکدیگر از طریق ویژگی پل شدن لیگاند pydc حلقه‌های چهار هسته‌ای کاتیونی $[Pr_4(pydc)_4(H_2O)_{16}]^{2+}$ با ابعاد Å (۱)۶٫۴۱۰ × (۲)۶٫۴۲۷ تشکیل می‌شود. این تترامرها با قرارگیری در دو زاویه‌ی متفاوت در کنار یکدیگر که به‌واسطه‌ی یک محور C_2 ایجاد می‌شود، دو حلقه‌ی مستقل از نظر بلورشناسی را ایجاد می‌کنند (شکل ۳). اتصال این دو نوع حلقه‌ی چهار هسته‌ای به یکدیگر منجر به ایجاد دو نوع حلقه بزرگ‌تر هشت هسته‌ای (با A و B در شکل ۴ الف نشان داده شده است) در صفحه‌هایی با جهت-های متفاوت با شاخص میلر (۱ ۴۵ ۴۵) و (۳ ۲۷- ۲۷) می-شود. گسترش واحدهای حلقوی ۴ و ۸ هسته‌ای باعث تشکیل صفحه‌ی پله‌ای شکل و موازی با صفحه‌ی *bc* می‌شود (شکل۴الف). این لایه‌ها به واسطه‌ی لیگاندهای آلی که در نیم-ساز محورهای *ac* قرار می‌گیرند به هم متصل شده و ساختار سه بُعدی کووالانسی (MOF) را می‌سازند. در نهایت لیگاندهای معدنی SiW12 به صورت ناهمارا و با برهم‌کنش‌هایی از نوع آنیون-π و O–H•••O درون حلقه‌های هشت هسته‌ای قرار گرفته (شکل۴ب) و با گسترش، ساختار سه بُعدی دورگه‌ی معدنی-آلی را تکمیل می‌کنند. برخی از برهم‌کنش‌های مهم در جدول ۳ آورده شده‌اند.

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی مربوط به ترکیب **۱**.

	1
formula	$C_{28}H_{52}N_4O_{76}Pr_4SiW_{12}$
Fw	4458.66
a (Å)	30.530(6)
b (Å)	16.517(3)
c (Å)	21.747(4)
α (deg)	90
β (deg)	134.135(2)
γ (deg)	90
space group	*C*12/*c*1
D_{calcd} (g/cm^3)	3.763
Z	4
crystal system	monoclinic
volume (Å^3)	7870.6(3)
F(000)	7976
absorption coefficient	20.025 mm^{-1}
reflns collected	76173
unique reflns	10692
GOF	1.081
R_{int}	0.0728
R_1 [I >2σ(I)]	0.0451
wR_2 [I >2σ(I)]	0.0992
R_1 (all data)	0.0666
wR_2 (all data)	0.1086
largest diff. peak and hole	5.111 and -6.642 eÅ^{-3}

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]

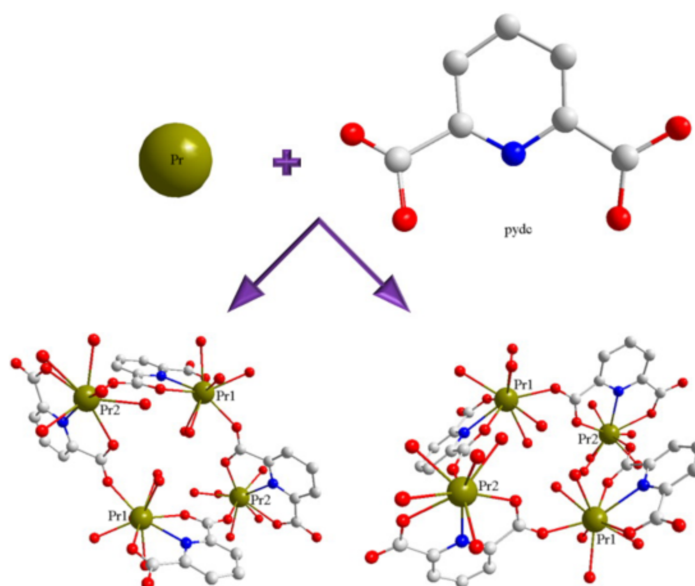


شکل ۲ حوزه‌ی همارایی اطراف Pr1 و Pr2 .

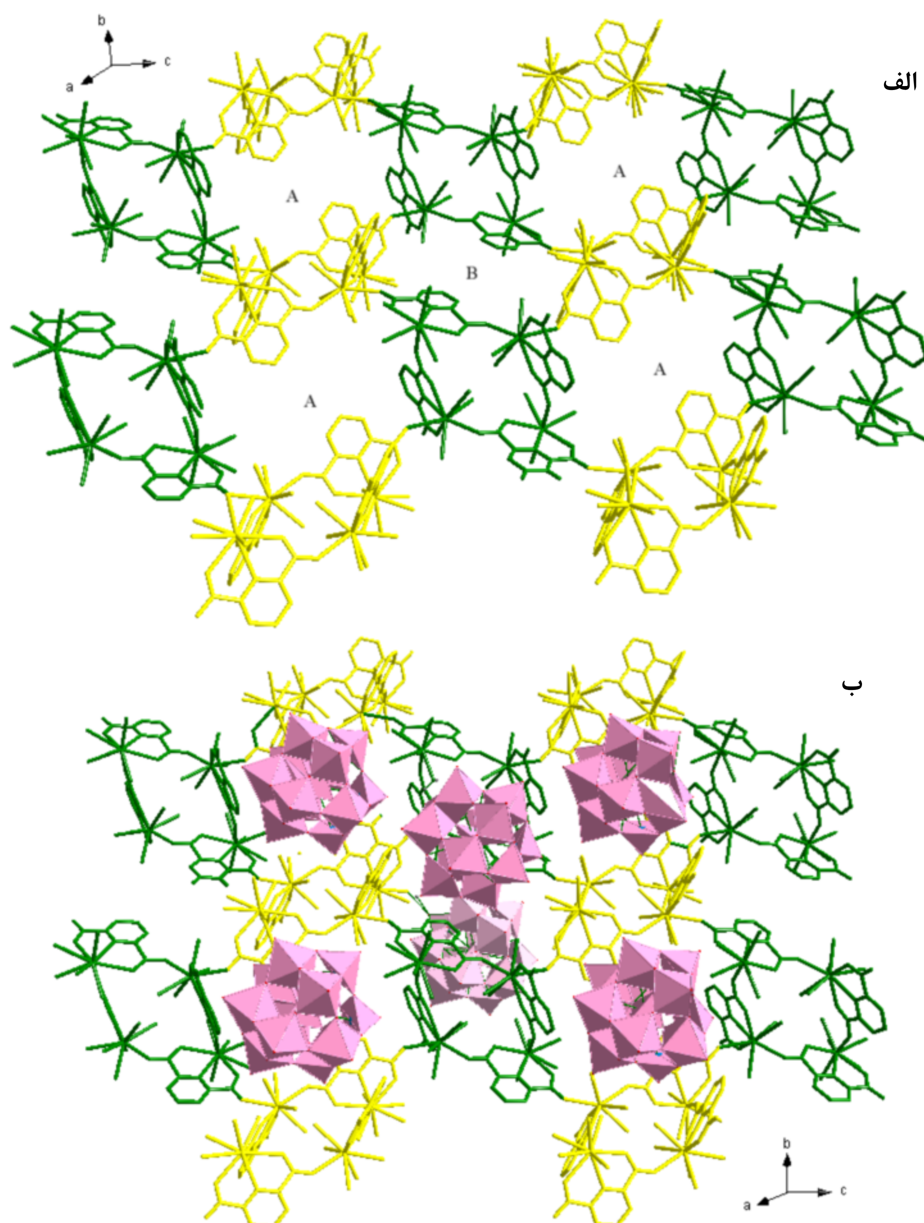
جدول ۲ طول پیوندهای حوزه همارایی اطراف Pr1 و Pr2 (واحد طول پیوند براساس Å است).

Pr1		Pr2	
Pr–O1	۲/۴۶	Pr–O9	۲/۵۰
Pr–O3	۲/۴۹	Pr–O11	۲/۶۷
Pr–O10[i]	۲/۴۹	Pr–O2[iii]	۲/۵۱
Pr–O12[ii]	۲/۳۹	Pr–O4	۲/۴۸
Pr–N1	۲/۶۰	Pr–N2	۲/۶۱
Pr–O5	۲/۵۳	Pr–O13	۲/۵۱
Pr–O6	۲/۴۹	Pr–O14	۲/۴۶
Pr–O7	۲/۵۳	Pr–O15	۲/۵۲
Pr–O8	۲/۶۴	Pr–O16	۲/۷۲

i= 1/2-*x*, 1/2+*y*, 3/2-*z*, *ii*= 1/2-*x*, 3/2-*y*, 1-*z*, *iii*= 1/2+*x*, 3/2-*y*, 1/2+*z*.



شکل ۳ طراحی و سنتز به‌کار گرفته شده در ایجاد دو نوع حلقه‌ی چهار هسته‌ای.



شکل ۴ الف) اتصال حلقه‌های چهار هسته‌ای به یکدیگر و تشکیل حلقه‌ی بزرگ‌تر هشت هسته‌ای. ایجاد صفحه‌ای پله ای شکل در راستای *bc* . ب) قرارگیری واحدهای معدنی در ساختار MOF و تشکیل هیبرید معدنی-آلی بر پایه‌ی پلی اکسومتالات.

جدول ۳ اطلاعات مربوط به برخی از برهمکنش های هیدروژنی مهم (طول پیوند براساس Å).

D–H•••A	d(D–H)	d(H•••A)	d(D–A)
O16–H16B•••O18	۰٫۸۷۰	۲٫۰۸۲	۲٫۶۶۲
O6–H6A•••O19	۰٫۸۷۱	۱٫۹۶۲	۲٫۶۹۵
O8–H8A•••O21	۰٫۸۷۰	۲٫۱۲۰	۲٫۸۰۶
O13–H13A•••O20	۰٫۸۶۹	۲٫۳۰۵	۲٫۸۱۱
O5–H5B•••O22	۰٫۸۷۰	۲٫۶۲۹	۳٫۰۲۸
Anion–π		d(anion–π)	
O26–π (N2 C9 C10 C11 C12 C13)		۳٫۲۷۰	
O29–π (N1 C2 C3 C4 C5 C6)		۳٫۴۴۰	

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]

برداشت

سنتز موفقیت‌آمیز ترکیب **۱** نشان داد پلی‌اکسومتالات SiW12 وارد چارچوب سنتزی فلز-لیگاند آلی شده و ساختار دورگه‌ی جدیدی را در این خانواده از ترکیب‌ها ایجاد کرده است. از ترکیب POM ها و MOF ها دسته‌ی جدیدی از مواد دورگه‌ای با ویژگی‌های مطلوب مانند ویژگی کاتالیزوری، حسگرهای شیمیایی و غیره حاصل می‌شوند. ترکیب به‌دست آمده در این پژوهش، پلیمر هم‌آرای سه بُعدی برپایه‌ی پرازودیمیم-دی-پیکولینیک اسید است. در این چارچوب فلز-آلی، اتصال واحدهای ۴ هسته‌ای حلقوی به یک‌دیگر منجر به ایجاد حلقه-های بزرگ‌تر ۸ هسته‌ای ثانویه می‌شود. حفره‌های بزرگ‌تر ۸ هسته‌ای به‌وسیله‌ی نانو ذرات SiW12 به‌طور منظم اشغال می‌شوند. ساختار بلوری- مولکولی **۱** به روش طیف‌سنجی فروسرخ و تجزیه‌ی عنصری شناسایی شده و صحت آن به-وسیله‌ی پراش پرتوی X تک بلور تائید شده است. این گروه پژوهشی، دورگه‌های معدنی-آلی برپایه‌ی واحدهای پلی-اکسومتالاتی با ساختار کگین و همبافت‌های لانتانوئیدی متفاوت برای بررسی ساختاری و ویژگی‌های مغناطیسی و تابندگی از منظر مهندسی بلور طراحی کرده و مورد بررسی است که امید است نتایج حاصل از این پژوهش‌ها در آینده‌ای نزدیک گزارش شود.

قدردانی

نویسندگان این مقاله، مراتب قدردانی خود را از حمایت‌های مالی دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پروژه صمیمانه ابراز می‌کنند (کد طرح ۳/۲۸۴۱۴). عدد CCDC 1489683 حاوی داده‌های بلورشناسی برای این ترکیب است که میتواند بدون هزینه از www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif بارگذاری شود.

مراجع

[1] Wang H., Xu J., Zhang D. -S., Chen Q., Wen R. -M., Cheng Z., Bu X. -H., *"Crystalline Capsules: Metal–Organic Frameworks Locked by Size-Matching Ligand Bolts"*, Angewandte Chemie International Edition 127 (2015) 6064-6068.

[2] Xia W., Zou R., An L., Xia D., Guo S., *"A metal–organic framework route to in situ encapsulation of Co@Co_3O_4@C core@bishell nanoparticles into a highly ordered porous carbon matrix for oxygen reduction"*, Energy & Environmental Science 8 (2015) 568-576.

[3] Hermes S., Schröter M. -K., Schmid R., Khodeir L., Muhler M., Tissler A., Fischer R. W., Fischer R. A., *"Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition"*, Angewandte Chemie International Edition 44 (2005) 6237-6241.

[4] Ju Z., Yan W., Gao X., Shi Z., Wang T., Zheng H., *"Syntheses, Characterization, and Luminescence Properties of Four Metal–Organic Frameworks Based on a Linear-Shaped Rigid Pyridine Ligand"*, *Crystal Growth and Design 16* (2016) 2496-2503.

[5] Yang L. -M., Ganz E., Wang S., Li X. -J., Frauenheim T., *"narrow bandgap covalent–organic frameworks with strong optical response in the visible and infrared"*, Journal of Material Chemistry *C*3 (2015) 2244-2254.

[6] Liu L., Hao J., Shi Y., Qiu J., Hao C., *"Roles of hydrogen bonds and π–π stacking in the optical detection of nitro-explosives with a luminescent metal–organic framework as the sensor"*, RSC advances 5 (2015) 3045-3053.

[7] Zeng M. -H., Yin Z., Tan Y. -X., Zhang W. -X., He Y. -P., Kurmoo M., *"Nanoporous Cobalt(II) MOF Exhibiting Four Magnetic Ground States and Changes in Gas Sorption upon Post-Synthetic Modification"*, Journal of American Chemical Society 136 (2014) 4680-4688.

[8] Taleghani, S., Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Frontera, A., *"Tuning the topology of hybrid inorganic-organic materials based on the study of flexible ligands and negative charge of*

[16] Yu R., Kuang X. -F., Wu X. -Y., Lu C. -Z., Donahue J. P., *"Stabilization and immobilization of polyoxometalates in porous coordination polymers through host–guest interactions"*, Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 2872-2890.

[17] Zhang C. -X., Chen Y. -G., Zhang Z. -C., Liu D. -D., Meng H. -X., *"Synthesis and properties of two new 3D organic–inorganic hybrid compounds constructed from Keggin clusters, pyridine-2,3-dicarboxylate and Ag(I) ions"*, Solid State Sciences 14 (2012) 1289–1294.

[18] Hao X. -L., Ma Y. -Y., Wang Y. -H., Xu L. -Y., Liu F. -C., Zhang M. -M., Li Y. G., *"New Entangled Coordination Networks Based on Charge-Tunable Keggin-Type Polyoxometalates"*, Chemistry - An Asian Journal 9 (2014) 819-829.

[19] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Alipour, M., Frontera, A., *"Recent developments in the crystal engineering of diverse coordination modes (0–12) for Keggin-type polyoxometalates in hybrid inorganic–organic architectures"*, Coordination Chemistry Reviews 275 (2014) 1-18.

[20] Bruker-AXS, APEX2, SAINT, SADABS and SHELXT (Madison, 2014).

[21] Lotfian N., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Löffler M., Korabik M., Salimi A., *"Two Supramolecular Inorganic–Organic Hybrids of 12-Silicotungstic Acid Heteropolyoxometalate and Trinuclear Lanthanide Clusters: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties"*, European Journal of Inorganic Chemistry (2014) 5908-5915.

[22] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Lotfian N., Salimi A., Bauzá A., Van Deun R., Decadt R., Barceló-Oliver M., Frontera A., *"Syntheses, structures, properties and DFT study of hybrid inorganic–organic architectures constructed from trinuclear lanthanide frameworks and Keggin-type polyoxometalates"*, Dalton Transactions 43 (2013) 1906-1916.

[23] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Alipour M., Bauzá A., Mague J. T., Frontera A., *"Hydrothermal synthesis, X–ray structure and polyoxometalates: A crystal engineering perspective"*, Coordination Chemistry Reviews 309 (2016) 84-106.

[9] Peterson V. K., Southon P. D., Halder G. J., Price D. J., Bevitt J. J., Kepert C. J., *"Guest Adsorption in the Nanoporous Metal–Organic Framework* $Cu_3(1,3,5\text{-Benzenetricarboxylate})_2$*: Combined In Situ X-ray Diffraction and Vapor Sorption"*, Chemistry of Materials 26 (2014) 4712-4723.

[10] Rowsell J. L. C., Spencer E. C., Eckert J., Howard J. A. K., Yaghi O. M., *"Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework"*, Science 309 (2005) 1350-1354.

[11] Liu X., Wang L., Yin X., Huang R., *"Assembly of Hybrid Materials Based on a Lanthanide–Organic Framework and a Keggin-Type* $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{(3+x)-}$ *(x = 1, 2) Cluster"*, European Journal of Inorganic Chemistry (2013) 2181-2187.

[12] Hu T. -P., Zhao Y. -Q., Mei K., Lin S. -J., Wang X. -P., Sun D., *"A novel silver(I)-Keggin-polyoxometalate inorganic–organic hybrid: a Lewis acid catalyst for cyanosilylation reaction"*, CrystEngComm 17 (2015) 5947-5952.

[13] Wei H., Zhang J., Shi N., Liu Y., Zhang B., Zhang J., Wan X., *"A recyclable polyoxometalate-based supramolecular chemosensor for efficient detection of carbon dioxide"*, Chemical Science 6 (2015) 7201-7205.

[14] Lee S. Y., Fiene A., Li W., Hank T., Brylev K., Fedovrov V., Lecka J., Haider A., Pietzsch H. J., Zimmermann H., Sévigny J., Kortz U., Stephan H., Müller C. E., *"Polyoxometalates-Potent and selective ecto-nucleotidase inhibitors"*, Biochemical Pharmacology 93 (2015) 171-181.

[15] Li S., Zhang D., Guo Y., Ma P., Zhao J., Wang J., Niu J., *"A Series of 3D Rare-Earth-Metal–Organic Frameworks with Isolated Guest Keggin Silicotungstate Fragments as Anion Templates"*, European Journal of Inorganic Chemistry (2011) 5397-5404.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.12.0]

[24] Najafi A., Mirzaei M., Mague J. T., *"Structural scope of six new layered to pillar-layered hybrid inorganic-organic networks bearing* $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ *and lanthanoid-cluster; data base study toward ligand role in assemblies"*, CrystEngComm 18 (2016) 6724-6737.

DFT and magnetic studies of a novel $(H_2SiW_{12}O_{40})^{2-}$ *based one–dimensional linear coordination polymer via in situ transformation of pyridine–2,3–dicarboxylic acid into nicotinic and 2–hydroxynicotinic acids"*, Dalton Transactions 44 (2015) 8824-8832.